

Partial Translation of Reference 1

Jpn. Pat. Appln. KOKAI Publication No. 62-242

Filing No.: Japanese Patent Application No. 60-136879

Filing Date: June 25, 1985

Applicant: The Calpis Food Industry Co., Ltd.

KOKAI Date: January 6, 1987

Request for Examination: Not filed

Int.Cl.4: A 23 J 1/22

[Page 8, lower left column, line 5 from the bottom to page 9, lower left column, line 12]

Test Example 4

A solution of sodium casein similar to Test Example 1 was prepared, and 500 g thereof was sampled in each of 14 beakers. With two thereof as a control section (unadded section, dextrin added section), to others, materials shown in Table 4 were added and dissolved by an amount shown in the table, followed by adding, according to Test Example 3, an acid solution under stirring with a propeller stirrer at 60°C, further followed by sampling 50 ml from each of the beakers when pH of the solution in each of the beakers reached 5.20, 5.00, 4.80, 4.50, 4.30, 4.00 and 3.80, after which the samples stood still for 24 hours at room temperature (substantially 15°C). When sufficient white turbidity (50 or more in terms of L value) was observed and a precipitate was not generated, it was judged excellent (O), and when flocculated precipitates were generated, it was judged fault (x). Results are shown in Table 4.

[Table 4]

(1) Additive, addition amount (%)

(2) pH after acid addition

(3) Pectine

- (4) Tamarind gum
- (5) Sodium alginate
- (6) Alginic acid propylene glycol ester
- (7) Carrageenan
- (8) Guar gum
- (9) Locust bean gum
- (10) Gum Arabic
- (11) Tragacanth gum
- (12) Gelatin
- (13) Mannan
- (14) Control section Dextrin
- (15) Control section Unadded
- (16) (Note) O: clouded with no precipitate
 x: precipitate generated

Thus, an increase in width of an addition amount of necessary acid solution, that is, an enlargement of an effective pH region was different depending on the type of additive.

Pectine was the most effective. When an acid solution was added to pH 4.00, a turbid solution was stable and did not generate flocculated precipitates. A solution whose pH is 4.30 was freeze-dried to form powder, and the powder was added to a yogurt drink whose pH is 4.30 to prepare a high protein yogurt drink. Added powder was suspended stably for a long period of time (at 5°C for 10 days). Those to which dextrin was added to an extent that does not affect isoelectric point precipitation such as lactoprotein showed results similar to those of the unadded section.

[Page 10, lower right column, line 7 to page 11, line 6]

Example 2

In the beginning, an acid casein precipitate was obtained according to an ordinary method by adding hydrochloric acid to defatted milk to render pH 4.50. The solution was thoroughly washed with water, followed by adding water so that a liquid amount may be substantially one third of an amount of original defatted milk, further followed by adding a 2% sodium hydroxide solution thereto under stirring to thoroughly dissolve the precipitate, followed by adjusting pH of the liquid to 6.70. A high methoxy pectine powder was added to the obtained solution by 0.3% to a liquid amount and dissolved. The solution was heated to 50°C, under stirring with a homomixer manufactured by West Germany, which is of the same type as that in Test Example 1 (50 Hz, 50 V), a 1% aqueous solution of hydrochloric acid was gradually added to make pH 4.50, whereby a clouded solution that is free from precipitates and stable and has an L value of 78 was obtained. A part of the solution was sampled and subjected to a particle size distribution measurement by the above method and a result shown in Table 6 was obtained. A remaining liquid was spray dried according to an ordinary method to granulate. When the powder was suspended in an acidic or weak acidic aqueous solution whose pH is 4.5 to 6.0, sensory foreign odor was not generated and pasty feeling did not remain after drinking, and when the suspension was left at 5°C for 14 days, protein did not precipitate.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭62-242

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)1月6日

A 23 J 1/22

7236-4B

審査請求 未請求 発明の数 2 (全12頁)

⑮ 発明の名称 懸濁性乳蛋白質微粒子の製造方法

⑯ 特 願 昭60-136879

⑰ 出 願 昭60(1985)6月25日

⑱ 発 明 者 菊 地 登 川崎市麻生区上麻生1082 エクセルハイツ柿生106

⑲ 発 明 者 稲 神 肇 東京都世田谷区代沢2-21-15

⑳ 出 願 人 カルビス食品工業株式 東京都渋谷区恵比寿西2-20-3.
会社

㉑ 代 理 人 弁理士 渡辺 徳廣

明 細 書

1. 発明の名称

懸濁性乳蛋白質微粒子の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 水溶性アルカリ型乳蛋白質の水溶液に攪拌下、45℃以上の液温のもとに酸液を添加し、液のpHを5.10～5.50に調整することを特徴とする懸濁性乳蛋白質微粒子の製造方法。

(2) 懸濁性乳蛋白質微粒子が全粒子に対して85v/v%以上が0.1μm～1.8μmの粒径からなる微粒子である特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

(3) 乳蛋白質の等電点の沈殿を妨害する物質を含む水溶性アルカリ型乳蛋白質の水溶液に攪拌下、45℃以上の液温のもとに酸液を添加し、液のpHを4.00～5.50に調整することを特徴とする懸濁性乳蛋白質微粒子の製造方法。

(4) 懸濁性乳蛋白質微粒子が全粒子に対して85v/v%以上が0.1μm～1.8μmの粒径から

なる微粒子である特許請求の範囲第3項記載の製造方法。

(5) 乳蛋白質の等電点の沈殿を妨害する物質が、ナトリウム又はカリウムの無機塩及び有機酸塩、アルギン酸ナトリウム、アルギン酸プロピレングリコールエステル、繊維素グリコール酸ナトリウム、ペクチン、カラギーナン、タマリンドガム、グアーガム、ローカストビーンガム、アラビアガム、トラガントガム、ゼラチン、マンナンから選ばれた一種又は二種以上の物質からなる特許請求の範囲第3項記載の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、全粒子の85v/v%以上が0.1μm～1.8μmの粒径からなる懸濁性乳蛋白質微粒子の製造方法に関するものである。特に、本発明の方法により製造される懸濁性乳蛋白質微粒子は水に安定に懸濁すると共に、カゼインナトリウムに比して分散性がよく、ママ粉を造り難く、また官能的に糊状感が少ないため蛋白

質含有液性食品の良好な原料として有用なものである。

〔従来の技術〕及び〔発明が解決しようとする問題点〕

従来の乳蛋白質製品には、脱脂乳から等電点沈殿法で造られる酸カゼイン、カルシウムイオンの存在下にレンニン酵素の働きで沈殿させて得られるレンネットカゼイン、同じくカルシウム塩を添加し90℃以上に脱脂乳を加温し沈殿させて得られる共沈殿蛋白質、及びこれらの非水溶性カゼインに炭酸ナトリウム、ポリリン酸ナトリウムなどのアルカリ性溶解剤を加えて水可溶性にしたアルカリカゼイネートが知られている。なお酸カゼイン、レンネットカゼイン、共沈殿蛋白質は非水溶性である。

従って従来は、乳カゼインを中性又は微酸性の液性食品に加えるときは、アルカリカゼイネートが用いられてきた。しかしアルカリカゼイネートは一般に言うアルカリ焼け臭を持ち、また官能的に糊状態を液性食品に与える欠点を持

っている。例えば本発明者らは、完全栄養飲料(蛋白質含有液体栄養食品等)に求められている蛋白質含量4%相当量のカゼインナトリウムを水に加えて試飲したところ、風味が良くないばかりか、飲下後に口の周辺部に接着剤が付いた感(糊状感)を与えて、好ましくないものであった。

本発明は上記のような従来の乳カゼインの欠点を改良し、中性乃至微酸性水溶液に加えた場合に懸濁分散性が良く、安定で沈殿することなく、且つ風味の良い糊状感を与えない乳蛋白質製品を得ることができる懸濁性乳蛋白質微粒子を提供することを目的とするものである。

この様な意図のもとに、本発明者らは種々探究した結果、水溶性アルカリ型乳蛋白質の水溶液に撹拌下、45℃以上の液温のもとに、液の白濁化は呈するが凝集沈殿物が生じない量の酸液を添加して得られる全粒子に対し85v/v%以上が0.1 μ m～1.8 μ m(micrometer)の粒径である微粒子は、本発明の目的を完全に達成するものであることを知り、本発明を完成した。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明の第一の発明は、水溶性アルカリ型乳蛋白質の水溶液に撹拌下、45℃以上の液温のもとに酸液を添加し、液のpHを5.10～5.50に調整することを特徴とする懸濁性乳蛋白質微粒子の製造方法、及び第二の発明は乳蛋白質の等電点の沈殿を妨害する物質を含有する水溶性アルカリ型乳蛋白質の水溶液に撹拌下、45℃以上の液温のもとに酸液を添加し、液のpHを4.00～5.50に調整することを特徴とする懸濁性乳蛋白質微粒子の製造方法である。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の製造方法により得られる懸濁性乳蛋白質微粒子は非水溶性の乳蛋白質の微粒子からなり、全粒子の85v/v%以上が0.1 μ m～1.8 μ mの粒径からなる粒度分布を有し、中性又は微酸性の水溶液に懸濁すると沈殿を生ずることなく均質に安定して懸濁するものである。

本発明の懸濁性乳蛋白質微粒子は水溶液に良好に懸濁するためには粒径が0.1 μ m～1.8 μ m

の範囲にあることが好ましく、1.8 μ mをこえると粗大沈殿性粒子が含有されるために懸濁分散性が悪く沈殿が生じ易い。0.1 μ m未満では懸濁した水溶液は白濁化が不十分で糊状感を与え、風味が低下する。

また、本発明に係わる懸濁性乳蛋白質微粒子は0.1 μ m～1.8 μ mの範囲の粒径の微粒子を少なくとも85v/v%以上含有することが好ましく、85v/v%未満では中性乃至微酸性水溶液に懸濁したとき白濁化が不十分であったり、あるいは沈殿が生成するために不適当である。

次に、本発明の第一の発明は下記の工程により乳蛋白質微粒子を製造する方法である。

すなわち水溶性アルカリ型乳蛋白質の水溶液に撹拌下、45℃以上の液温のもとに酸液を添加し、液のpHを5.10～5.50に調整することにより、全粒子に対して85v/v%以上が0.1 μ m～1.8 μ mの粒径からなる懸濁性乳蛋白質微粒子を含む液を得ることができる。

上記の懸濁性乳蛋白質微粒子を含む液は120℃の加熱にも安定なので、常法により濃縮及び噴霧乾燥などの乾燥処理が可能で、粉末化できる。この粉末は、白濁化した時の液のpHより中性側の水溶液に安定に懸濁し、6ヶ月以上静置しても蛋白質の沈殿が生じない。

本発明に用いられる水溶性アルカリ型乳蛋白質の水溶液は牛乳由来のアルカリ型カゼイネートを主成分とする水溶液で、例えば水可溶性のナトリウムカゼイネート、カリウムカゼイネート、アンモニウムカゼイネートなどを使用できる。これらの水溶液のpHは6.00以上で、通常6.60～6.80位である。

また、本発明において懸濁性乳蛋白質微粒子を得るためには、上記の水溶性アルカリ型乳蛋白質の水溶液中の蛋白質濃度は特に限定されないが、蛋白質濃度が20w/w%以上では粘度が高すぎて工程作業上不便が生じる。また、1w/w%以下では処理される液量が多くなりすぎて作業能率が悪い。3～12w/w%位の濃度の水

溶液が処理し易く好ましい。

本発明に用いられる酸液は塩酸、リン酸などの無機酸又はクエン酸、乳酸などの有機酸の水溶液であり、それらの使用時の濃度は特に限定されないが0.1～1.0モル濃度の酸液が使用し易い。

本発明において、水溶性アルカリ型乳蛋白質水溶液と酸液とを45℃以上の条件下で、攪拌下に接触させる方法は特に限定されない。例えば水溶性アルカリ型乳蛋白質水溶液を45℃以上に保温し攪拌しながら酸液を徐々に液温が下らないように加えるか、または両液をインラインミキサーで同時混合し、混合時の液温を45℃以上に保つようにすればよい。

また、本発明においては、水溶性アルカリ型乳蛋白質水溶液と酸液が接触するときの液温、攪拌及び酸液の添加量が本発明の目的とする懸濁性乳蛋白質微粒子を得るのに重要な事項となる。

まず、水溶性アルカリ型乳蛋白質水溶液と酸

液が接触するときの液温は45℃以上で、好ましくは55℃以上が望ましく、45℃未満では得られる乳蛋白質粒子は2.0μ以上となり、粗大粒子状沈殿物が生成するため好ましくない。

尚、45℃以上の温度では高温になるにしたがい乳蛋白質の微粒子を得る作業が容易となり、低温の45℃～50℃位では両液の接触時に強力な攪拌をすることが望ましい。例えば、高速回転均質機、高圧均質機、超音波処理が好ましい。高温の70～90℃位では比較的弱い攪拌、例えば羽根型攪拌機による攪拌程度で十分に目的を達することができる。

次に本発明の酸液は、液のpH(25℃補正値をいう。他も同様)が5.10～5.50、好ましくは5.15～5.35になるよう添加しなければならぬ。このpH値により、乳蛋白質水溶液は白濁を呈するが、凝集沈殿物は生成しない状態となり、その結果本発明の全粒子に対して85v/v%が0.1μm～1.8μmの粒径からなる懸濁性乳蛋白質微粒子が生じる。pH5.10

未満では沈殿物(粘着性凝集状)が生成するようになり、pH5.50をこえる場合には添加する酸液が不足し、また水溶性アルカリ型乳蛋白質の水溶液は透明感を残しており、乳蛋白質微粒子の生成が充分に行われない。

以上の様にして、液の白濁化は呈するが凝集沈殿物が生じない量の酸液が加えられた液中に生成した懸濁性乳蛋白質粒子は、下記粒度分布測定装置による測定結果では、全粒子に対して85v/v%以上が0.1μm～1.8μmの粒径で、安定に水中に懸濁する乳蛋白質微粒子である。

粒度分布は、堀場製作所製、遠心式自動粒度分布測定装置CAPA-500型を用い、波長530nmの吸光度(OD値)が0.9になるように調整された液について、5000r.p.m.の高速遠心沈降条件で測定した値である。

即ち本発明でいう全粒子に対して85v/v%以上が0.1μm～1.8μmの粒径とは、この測定方法で求められた値をいう。

そしてこの蛋白質粒子の乾燥物をpH 5.10%以上の中性又は微酸性水溶液に懸濁すると沈殿することなく安定に懸濁する。また、この粒度分布をもつ蛋白質粒子含有液は長期間保存しても沈殿が生じることがない。例えば、ビン容器に詰めて殺菌し室温に静置した場合、6ヶ月後も蛋白質の沈殿はみられなかった。

次に、本発明の第二の発明は乳蛋白質の等電点の沈殿を妨害する物質が添加された水溶性アルカリ型乳蛋白質の水溶液に攪拌下、45℃以上の液温のもとに酸液を添加し、液のpHを4.00~5.50に調整することにより全粒子に対して85v/v%以上が0.1 μ m~1.8 μ mの粒径からなる懸濁性乳蛋白質微粒子を製造する方法にかかるものである。

工業的に生産されている乳蛋白質は数種の蛋白質の混合物で、それぞれ異なる等電点を有するが、通常酸カゼインはpH 4.2~4.8で等電点沈殿させ分離している。本発明でいう乳蛋白質の等電点の沈殿を妨害する物質とは、この物

質が共存すると等電点沈殿域(上記pH 4.2~4.8)をより酸性側に移動させるか、同沈殿そのものを妨害させるものをいう。

この乳蛋白質の等電点の沈殿を妨害する物質の具体例としては、ナトリウム又はカリウムの無機塩及び有機酸塩(例えば、塩化ナトリウム、塩化カリウム、酢酸ナトリウム、クエン酸ナトリウムなど)、アルギン酸ナトリウム、アルギン酸プロピレングリコールエステル、繊維素グリコール酸ナトリウム、ペクチン、カラギーナン、タマリンドガム、グアーガム、ローカストビーングラム、アラビアガム、トラガントガム、ゼラチン、マンナンから選ばれた一種又は二種以上の物質が挙げられ、これ等の中で特にペクチン、繊維素グリコール酸ナトリウムが好ましい。

また、上記の物質を2種以上混合して用いる場合には相互反応して凝集又はゲル化しないものがよい。なお相互反応とは、例えばクエン酸ナトリウムとマンナンとを混用した場合にゲル

化がおこる現象のように、衆知のことをいう。

このように、水溶性アルカリ型乳蛋白質の水溶液に乳蛋白質の等電点の沈殿を妨害する物質が存在すると、乳蛋白質水溶液が白濁を呈し、凝集物を生成しない状態になり、その結果本発明の懸濁性乳蛋白質微粒子が生じるpH値は、pH 4.00~5.50、好ましくはpH 4.30~5.35であり、第一の発明に比べpH条件は酸性域により広がる。pH 4.00未満では沈殿物(粘着性凝集状)が生成するようになり、pH 5.50をこえると添加する酸液が不足し、水溶性アルカリ型蛋白質の水溶液は透明感を残しており、乳蛋白質微粒子の生成が充分に行われぬ。

また、水溶性アルカリ型乳蛋白質の水溶液と酸液が接触するときの、液温、攪拌等の反応条件は第一の発明と同様に行うことができる。

第二の発明の懸濁性乳蛋白質微粒子は、第一の発明のものに比べ粒径等の性状は変わらないが、広範囲のpH域で安定な懸濁性を有することから利用性がより高い。さらに製造工程にお

いてもpH域が広いために、作業管理上好都合である。

次に、実施態様の1例を示すと、水溶性アルカリ型乳蛋白質の水溶液に繊維素グリコール酸ナトリウムを添加すると、酸液必要量の指標となる有効pH域は5.40~4.50となり、通常乳蛋白質の等電点沈殿域であるpH 4.5でも凝集沈殿物は生ずることはない。

この乳蛋白質粒子の乾燥粉末は、pH 4.50以上の酸性水溶液又は微酸性水溶液に沈殿することなく安定に懸濁する。

前記したように乳蛋白質の等電点の沈殿を妨害する物質が存在すると、存在しない場合に比して、安定に懸濁する水溶液のpH域が広がる利点がある。

〔作用〕

本発明の製造方法により得られる懸濁性乳蛋白質微粒子は全粒子に対して少なくとも85v/v%以上が0.1 μ m~1.8 μ mの粒径からなる粒度分布を示すため長期間安定に懸濁し、

また非水溶性の微粒子であるために糊状態を与えることがなく、さらに微粒子が凝縮又は脱水乾燥されるとき微酸性域で処理され、保管されるのでアルカリ焼臭の発生がないものと考えられる。

〔実施例〕

次に試験例及び実施例をあげて本発明を説明するが、これらの実施例によって、本発明は何ら制限されるものではない。

試験例 1

市販カゼインナトリウム粉末1kgに水を加えて10kgとし、加温撹拌し十分に溶解する。次に活性炭で処理して臭を除き、次に1,000gずつを8個のビーカーにとり、その中の一つを無処理区(表1の1区)とし、残りの7個のビーカーは恒温水槽に入れ表1のような液温にそれぞれ保持し、ホモミキサー(イエストラル社製、西独、14/40型、シャフトX40/36、50Hz、50ボルト、5000r.p.m.)で撹拌しながら2%クエン酸水溶液をポンプで

徐々に送り込んだ。なおビーカーには高温度用pH測定計を設けた。

無処理区以外のものに、酸液を添加して液のpHを5.36~5.40とした。各区のビーカーを室温(約15℃)に24時間静置し、液の上層部から採液して下記した方法で白濁度をL値で求め、同時に沈殿物有無を調べた。更に各々の残りの液を5℃に10日間静置して沈殿物の有無を調べた。

白濁度については、測色計として、スガ試験機徳製のデジタル測色色差計算機ADU-CH-1型を用い、液巾30mm、測定孔30mmφ、反射測定法によりL値を求め、L値を白濁度の指標とした。

また各々の液を7人のパネラーに試飲してもらい、物性的官能検査結果を求めた。更に全ての区の液を凍結真空乾燥法により粉末化して、これらの粉末を20倍重量の水に加えて、水への分散性を調べた。良好なものは水中に直ちに分散し良くないものはママ粉を形成した。

以上の結果は表1の通りである。

表 1

区 別	1	2	3	4	5	6	7	8
酸添加有無	無	有	有	有	有	有	有	有
酸添加時の液温℃	—	25	35	45	55	65	75	85
酸添加後のpH	(6.70)	5.40	5.36	5.36	5.37	5.37	5.36	5.39
室温、24時間後の沈殿	—	+	+	—	—	—	—	—
5℃、10日後の沈殿	—	+	+	—	—	—	—	—
室温、24時間後の上層液L値	30	54	55	73	75	77	76	76
物性的官能検査	糊状感	ざらざら感	ざらざら感	良	良	良	良	良
乾燥品の水への分散性	ママ粉化	良	良	良	良	良	良	良

※………+は粗大沈殿性粒子が生成したもの、—は沈殿が生成しなかったもの。

L値は白濁度を示す指標である。

次に、酸添加直後の表1の3区(35℃)、5区(55℃)、7区(75℃)の各々から試料液(3区は沈殿物を遠心した上層液をとる)をとり、530nmの吸光度(OD値)が0.9になるよう水でうすめて、上記した粒度分布測定装置により、粒度分布を求めた。その結果は表5の通りであり、3区以外の5区、7区のもの、全粒子に対し85v/v%以上が0.1 μ m～1.8 μ mの粒径であることがわかった。

試験例2

試験例1と同様なカゼインナトリウム水溶液をつくりそれぞれ1,000 μ ずつを9個のビーカーにとり、その1個を無処理区(表2,1区)とし、他の8個のものを65℃の恒温槽に入れて保温して、ホモミキサー(試験例1と同機種、50Hz、50ボルト)で攪拌しながら2%乳酸水溶液を徐々にポンプで送り込んだ。なおビーカーには高温度用pH測定計を設けた。そして酸液の添加量を変えて表2のようにpH5.70からpH4.80までのものをつくった。

冷却ののちそれらを約15℃の室温下に24時間静置して沈殿の状態及び液の上層部から試料をとり上記した方法に従い白濁度をL値で求めた。

また試験例1と同様に物性的官能検査を行った。その結果は表2の通りである。

表 2

区 別	1	2	3	4	5	6	7	8	9
酸添加後 pH	(6.70)	5.70	5.50	5.40	5.30	5.20	5.10	5.00	4.80
24時間後の沈殿	—	—	—	—	—	—	—	+	+++
5℃、10日後の沈殿	—	—	—	—	—	—	—	+	+++
24時間後の上層液L値	30	35	52	74	85	89	86	80	20
官能的糊状感	不良	やや不良	良	良	良	良	良	—	—

出……沈殿 : +++完全沈殿、+多少沈殿物あり、—沈殿物をし。

L値は白濁度の指標とした。

表2の1区のカゼインナトリウム水溶液(無処理区)は透明感をもつ液(L値30)で、これに65℃で酸液を徐々に加えpH 5.70となると白濁化してくるが、なお透明感もあり、試験してみると官能的に糊状感があった。これがpH 5.50となるとより白濁化してL値も高くなり、糊状感はなくなった。

更に酸液を加えてpH 5.00となると上層液は、なお白濁していたが凝集性沈殿物が生じた。pH 4.80となると全てのカゼインは凝集沈殿した。

次に表2の4区(pH 5.40)及び6区(pH 5.20)の液をとり懸濁している粒子の粒度分布を上記した方法により求めた結果は表5に示すとおりであり、全粒子に対して85v/v%以上が0.1 μm ~ 1.8 μm の粒径であることがわかった。

以上のことから、この試験においては、必要を酸液添加量を液のpHで見ると、pH 5.50 ~ 5.10の間にあることがわかった。

試験例3

試験例1と同様なカゼインナトリウム水溶液をつくり、それぞれ1,000 mg ずつを4個のビーカーにとり、その1個を対照区(無添加区)とし、あとの各々に繊維系グリコール酸ナトリウム(CMC)を0.25%、0.5%、0.75%相当量加え、70℃に加温しプロペラ式攪拌機で攪拌しながら2%クエン酸水溶液を徐々にポンプで送り込んだ。そして各々から液のpHが5.70、5.50、5.10、5.00、4.80、4.70、4.50、4.30になったとき100 mg ずつを取り出し、室温(約15℃)に24時間静置し、液の白濁度と沈殿の有無を調べた。

その結果は表3の通りである。

表 3

区 別		1		2		3		4	
CMC 添加量(%)		0		0.25		0.5		0.75	
項 目		L 値	沈 殿	L 値	沈 殿	L 値	沈 殿	L 値	沈 殿
酸添加後のpH	5.70	35	—	35	—	35	—	35	—
	5.50	52	—	53	—	53	—	54	—
	5.10	86	—	55	—	86	—	86	—
	5.00	80	+	87	—	88	—	88	—
	4.80	透明	+++	88	—	88	—	88	—
	4.70	透明	+++	88	—	88	—	88	—
	4.50	透明	+++	81	—	81	—	83	—
	4.30	透明	+++	30	+++	30	+++	45	+++

註………沈殿 : +++完全沈殿、+多少沈殿物あり、—沈殿物をなし。

L 値は白濁度の指標とした。

カゼインナトリウム水溶液にCMCを含ませるときは、液が白濁し凝集沈殿物が生じない酸液量、即ちこの場合の有効pH範囲は上記した通りのpH 5.50～5.10であり、pH 5.00まで酸液が加えられると沈殿が生じた。CMCが加えられるとカゼインの等電点領域(pH 4.80以下)に達してもなお液は白濁し沈殿は生じなかった。上記した有効pH範囲は5.50～4.50と拡大していた。CMC 0.5%添加区のpH 4.80の処理液(酸添加後の液)をとり、懸濁粒子の粒度分布を上記した方法で求めると、表5の様になり、全粒子に対して85.4%以上が0.1 μm ～0.8 μm の粒径であった。

従ってCMCの共存は必要酸液添加量の巾を拡げ、有効pH域を拡げることがわかった。

試験例4

試験例1と同様なカゼインナトリウム液をつくり、それぞれ500 μ を14個のビーカーにとり、その2個を対照区(無添加区、デキストリン添加区)とし、他のものに表4に示す物質

を、表に示す量添加溶解し、60℃で、プロペラ式攪拌機で攪拌しながら試験例3に準じて酸液を添加し、各々のビーカー内の液のpHが5.20、5.00、4.80、4.50、4.30、4.00、3.80に達したときに各々50 μ ずつとり、室温(約15℃)に24時間静置して、十分な白濁性があり(L値で5.0以上)、沈殿物を生じないものを良(O)とし、凝集沈殿物が生じたものを不良(X)として表4に示した。

表 4

添加物質、添加量 (%)	酸 添 加 後 の pH						
	5.20	5.00	4.80	4.50	4.30	4.00	3.80
ペクチン 0.5	○	○	○	○	○	○	×
CMC 0.5	○	○	○	○	×	×	×
タマリンドガム 0.5	○	○	○	×	×	×	×
アルギン酸ナトリウム 0.5	○	○	○	×	×	×	×
アルギン酸プロピレングリコールエステル 0.5	○	○	○	×	×	×	×
カラギーナン 0.5	○	○	○	×	×	×	×
グアーガム 0.5	○	○	○	×	×	×	×
ローカストビーンガム 0.5	○	○	○	×	×	×	×
アラビアガム 0.5	○	○	×	×	×	×	×
トラガントガム 0.5	○	○	×	×	×	×	×
ゼラチン 0.5	○	○	×	×	×	×	×
マンナン 0.5	○	○	×	×	×	×	×
対照区 デキストリン 0.5	○	×	×	×	×	×	×
対照区 無添加 —	○	×	×	×	×	×	×

○、白濁性あり、沈殿のないもの。

×、沈殿を生じるもの。

このように必要酸液添加量の巾の増加即ち有効 pH 域の拡大は添加物質の種類により異なっていた。

最も有効なものはペクチンで pH 4.00 まで酸液を加えてもなお白濁液のまま、凝集沈殿を生じなかった。この pH 4.30 の液を凍結乾燥し粉末とし、これを pH 4.30 のヨーグルトドリンクに添加し、高蛋白質ヨーグルト飲料を造ったが、添加された粉末は長期間（5℃、10日間）安定に懸濁した。なお乳蛋白質の等電点沈殿に影響を与えない程度のデキストリンを添加したものでは、無添加区と同じ結果を示した。

試 験 例			試 験 例 1			試 験 例 2		試 験 例 3
同 区			3区 35℃	5区 55℃	7区 75℃	4区 pH5.40	6区 pH5.20	2区 pH4.80
粒度分布 v/v %	粒径 μm	2.0をこえる	25.0	0	0	0	0	0
		2.0~1.8	14.8	11.8	4.5	3.1	10.6	8.3
		1.8~1.6	11.0	0	4.0	3.6	2.0	4.0
		1.6~1.4	9.2	7.0	2.3	1.7	2.5	4.4
		1.4~1.2	10.0	10.3	3.9	2.3	11.2	8.0
		1.2~1.0	9.1	13.3	5.4	4.0	12.3	10.2
		1.0~0.8	7.9	20.0	10.0	9.0	13.2	11.1
		0.8~0.6	5.1	14.7	11.5	8.9	11.1	10.5
		0.6~0.4	5.0	12.9	16.0	17.6	13.0	16.2
		0.4~0.2	2.2	9.0	25.0	30.4	16.6	19.0
		0.2~0.1	0.7	0.5	12.0	13.3	5.3	5.1
		0.1未満	0	0.5	5.4	6.1	2.0	3.2
	粒径 0.1 μm~1.8 μm		59.5	87.7	90.1	90.8	87.2	88.5

実施例 1

市販カゼインナトリウム粉末500gに水を加えて5,000gとし、加温攪拌して十分にカゼインナトリウムを溶解し、次に活性炭処理して臭を除き、10%のカゼインナトリウム水溶液を得た。これを70℃に加温し、プロペラ式攪拌機で攪拌しながら5%乳酸水溶液を徐々に加えpHが5.60位(25℃換算値)まで低下すると液はしだいに白濁化してきた。更に酸を加えてpH 5.50となると真白な液が得られ、pH 5.20になるまで酸液を加えた。この液の一部をとり波長530nmにおける吸光度(OD値)が0.9になるように水を加えて調整して、上記した方法で粒度分布測定を行なうと表6の結果が得られた。残りはそのまま噴霧乾燥して水分4%の乾燥蛋白質粉末を得た。この粉末50gを水1,000mlに加えてプロペラ式攪拌機で攪拌したが、マヨ粉が生成せず分散性が良かった。この液を5℃に10日間静置したが蛋白質粒子は沈殿することなく安定に懸濁していた。この

懸濁液は臭がなく糊状感を与えず、優れた蛋白質含有液であった。

また上記粉末200gを500g入りのガラスビンに入れガラス栓をして、室温に5ヶ月間保管したがカゼインナトリウム様のアルカリ焼臭は発生しなかった。

実施例 2

脱脂乳に塩酸を加えてpH 4.50とし常法により酸カゼイン沈殿物を得た。これをよく水洗したのち、もとの脱脂乳容量の約1/3量の液量になるように水を加えこれに2%の水酸化ナトリウム液を攪拌下に加えて沈殿物を十分に溶解させたのち液のpHを6.70に調整した。これにハイメトキシペクチン粉末を液量に対し0.3%量加えて溶解した。これを50℃に加温し、試験例1と同機種の西独製ホモミキサー(50Hz、50ボルト)で攪拌しながら1%塩酸水溶液を徐々に加えpH 4.50とすると、沈殿物のない安定なpH 7.8の白濁液が得られた。この一部をとり上記した方法で粒度分布測定を行

なうと表6の結果が得られた。残りの液は常法により噴霧乾燥して粉末化した。この粉末をpH 4.5～6.0の酸性又は弱酸性水溶液に懸濁したものは、官能的に異臭を与えずまた飲用後に糊状感を与えず、そして懸濁液を5℃に14日間静置したが蛋白質の沈殿は生じなかった。

表 6

実 施 例			実施例 1	実施例 2
粒度分布 V/V %	粒 径 μm	2.0をこえる	0	0
		2.0 ~ 1.8	7.6	8.4
		1.8 ~ 1.6	7.4	9.2
		1.6 ~ 1.4	7.6	11.1
		1.4 ~ 1.2	3.1	7.2
		1.2 ~ 1.0	9.2	5.3
		1.0 ~ 0.8	9.8	6.7
		0.8 ~ 0.6	12.1	7.4
		0.6 ~ 0.4	14.7	9.8
		0.4 ~ 0.2	19.8	21.2
		0.2 ~ 0.1	4.4	10.7
		0.1 未満	4.3	3.0
	粒 径 0.1 μm ~1.8 μm		88.1	87.7

〔 発 明 の 効 果 〕

本発明の製造方法により得られる懸濁性乳蛋白質微粒子を中性又は微酸性の水溶液へ懸濁した懸濁液は、一般のアルカリカゼイネートの水溶液に比して、官能的に糊状感を与えることが少なく、しかも長期間安定に懸濁性を保持できる。またこの微粒子粉末を長期間保存してもアルカリ焼臭は生成しない。このように本発明の製造方法により得られる懸濁性乳蛋白質微粒子は、従来使用されていた水可溶性のアルカリカゼイネートに比して優れた特性を有することから、高蛋白質栄養食品や蛋白質含有乳飲料などの蛋白質原料として有用である。

出 願 人 カルピス食品工業株式会社

代 理 人 渡 辺 徳 廣